WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A2

DE

(11) Internati nale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/30489

C11D 11/00, D06F 39/02, C11D 3/39, 3/12, 3/37

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

3. Okt ber 1996 (03.10.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/01139

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. März 1996 (15.03.96)

Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE,

(30) Prioritätsdaten:

195 11 192.3

27. März 1995 (27.03.95)

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Dusseldorf (DE).

(72) Erfinder: BEAUJEAN, Hans-Josef; Carl-Friedrich-Schinkel-Strasse 43, D-41539 Dormagen (DE).

(54) Title: METHOD OF WASHING USING NON-AQUEOUS LIQUID WASHING AGENTS WITH SEPARATE BLEACH

(54) Bezeichnung: WASCHVERFAHREN MITTELS NICHT WÄSSRIGER FLÜSSIGWASCHMITTEL MIT SEPARATER BLEICHE

(57) Abstract

Claimed is a method of washing woven textile fabrics in a domestic washing machine using a non-aqueous liquid washing agent containing a separate bleaching agent. The method is characterized in that the non-aqueous liquid washing agent containing bleach consists of at least two components, one component (A) containing a liquid surfactant or a liquid-surfactant mixture and the other component (B) containing the bleaching agent, which are mixed and placed in the washing machine before the washing operation. Also claimed is a device f r mixing and metering multi-component washing-agent systems, the device consisting of several vessels (1, 2) joined to each other by a locking device (8) which can be displaced or rotated. Each vessel (1, 2) has an aperture (6, 6' or 7, 7') in the surface (4, 5) which is in contact with another vessel. The apertures can be brought into alignment with each other by displacing or rotating the vessels. The method and device enable a liquid washing agent containing bleach to be obtained in which the bleach is uniformly distributed and which can be added to the wash without spotting problems occurring.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zum Waschen von textilen Geweben in einer Haushaltswaschmaschine unter Anwendung eines nicht-wäßrigen Flüssigwaschmittels mit separater Bleiche beansprucht, das sich dadurch kennzeichnet, daß das nicht-wäßrige Flüssigwaschmittel mit Bleiche aus mindestens zwei Komponenten besteht, wobei eine Komponente A ein flüssiges Tensid oder eine flüssige Tensidmischung und eine K mponente B Bleichmittel enthält, die vor dem Waschvorgang vermischt und in die Waschmaschine gegeben werden. Ferner wird eine Misch- und Dosiervorrichtung für Mehrkomponenten-Waschmittelsysteme beansprucht, die aus mehreren jeweils über eine verschieb- oder verdrehbare Verriegelvorrichtung (8) miteinander verbindbaren Hohlkörpen (1, 2) besteht, wobei die Hohlkörper (1, 2) an den jeweils an einen anderen Hohlkörper anstoßenden Flächen (4, 5) Öffnungen (6, 6' bzw. 7, 7') aufweisen, die sich durch Verschieben oder Verdrehen der Hohlkörper (1, 2) relativ zueinander zur Fluchtung bringen lassen. Das Verfahren und die Vornichtung ermöglichen es, daß ein Flüssigwaschmittel mit Bleiche erhalten wird, in dem die Bleiche gleichmäßig verteilt ist, das zum Waschgut gegeben wird, ohne daß Spotting-Probleme auftreten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

		CB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
M	Armenien	GB		NE	Niger
\T	Österreich	GE	Georgien Guinea	NL	Niederlande
NU .	Australien	GN	Griechenland	NO	Norwegen
BB	Barbados	GR		NZ	Neusceland
BE	Belgien	HU	Ungam	PL	Polen
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PT	Portugal
BG	Bulgarien	ΙT	Italien	RO	Rumanien
BJ	Benin	JP	Japan	RU	Russische Föderation
BR	Brasilien	KE	Kenya	SD	Sudan
BY	Belarus	KG	Kirgisistan Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CA .	Kanada	KP		SG	Singapur
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SZ	Swasiland
CM	Kamerun	LR	Liberia	TD	Tschad
CN	China	LK	Litauen	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	ΤJ	Tadschikistan
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TT	Trinidad und Tobago
DE	Deutschland	MC	Monaco	ÜA	Ukraine
DK	Danemark	MD	Republik Moldau	UG	Uganda
EE	Estland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerik
ES	Spanien	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES Fi	Finnland	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	•••	
GA.	Gabon	MW	Malawi		

WO 96/30489 PCT/EP96/01139

<u>Verfahren zum Waschen von textilen Geweben unter Anwendung eines nicht-wäßrigen</u> Flüssigwaschmittels mit Bleiche

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Waschen von textilen Geweben unter Anwendung eines nicht-wäßrigen Flüssigwaschmittels mit separater Bleiche in einer Haushaltswaschmaschine sowie eine Misch- und Dosiervorrichtung, welche bei diesem Verfahren eingesetzt wird.

Handelsübliche Flüssigwaschmittel enthalten im allgemeinen anionische und nichtionische Tenside sowie Wasser als Lösungsmittel. Das Einarbeiten von Bleichmittelsystemen in diese Flüssigwaschmittel hat sich als schwierig erwiesen, da sich das Bleichmittel in Gegenwart von Wasser sehr leicht zersetzt. Hinzukommt, daß die Gefahr besteht, daß die Bleichmittel, insbesondere Percarbonate, beim Einarbeiten in die flüssigen Formulierungen verklumpen. Durch diese Verklumpungen kann es lokal zu hohen Bleichmittelkonzentrationen kommen, welche insbesondere bei bunten Textilien zu Spotting-Problemen führen können und somit wäre eine gleichmäßige Bleichleistung in der Waschflotte nicht mehr gewährleistet.

In der Literatur werden verschiedene flüssige Waschmittelzusammensetzungen beschrieben, die Bleichmittel enthalten können.

Aus der europäischen Patentanmeldung 30 096 sind beispielsweise nicht-wäßrige Flüssigwaschmittel aus flüssigen nichtionischen Tensiden bekannt, die 20 bis 70 Gew.-% Buildersubstanzen und 1 bis 20 Gew.-% Bleichmittel in suspendierter Form enthalten können. Falls erwünscht, können diesen Mitteln anionische Tenside, wie Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkylsulfate oder Seife, optische Aufheller, Farbstoffe, Duftstoffe oder Enzyme zugesetzt werden. Es ist bevorzugt, daß das Bleichmittel eine Teilchengröße aufweist, daß nicht mehr als 30 % der Teilchen größer als 5 µm und besonders bevorzugt nicht mehr als 10 % größer als 10 µm sind

In der EP-B-0 460 810 wird eine nicht-wäßrige, flüssige Reinigungsmittelzusammensetzung für Geschirrspülmaschinen beschrieben, die eine nicht-wäßrige, organische Trägerflüssigkeit und mindestens einen Bestandteil ausgewählt aus organischem Reinigungsmittel, Reinigungsmittel-Builder, Schauminhibitor und Mischungen derselben sowie einen Bestandteil ausgewählt aus einer nicht-scheuernden Menge von 0,5 bis 10% von kleinen, im wesentlichen wasserunlöslichen Teilchen aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Titanoxid oder Mischungen derselben als Anti-Filmbildungsmittel enthält. Das beschriebene Mittel kann ferner 3 bis 15 Gew.-% Bleichmittel enthalten.

In der WO 94/01524 wird ein im wesentlichen nicht-wäßriges Flüssigwaschmittel beschrieben, das neben nichtionischem Tensid bis zu 60 Gew.-% Buildersubstanz und zwischen 5 und 35 Gew.-% Bleichmittel enthält. Die beschriebene flüssige Waschmittelzusammensetzung enthält außerdem eine Polymerverbindung, die die Viskosität der Dispersion der festen Buildersubstanzen und Bleichmittel im nichtionischen Tensid reduziert, um eine fließ- und gießfähige Zusammensetzung zu erhalten.

In der deutschen Patentanmeldung 36 26 572 wird ein Flüssigwaschmittel beschrieben, das Buildersubstanz, insbesondere Polyacetalcarboxylat, ein die Gelbildung verhinderndes Mittel und ein das Absetzen verhinderndes Mittel, dispergiert in einem flüssigen nichtionischen Tensid, enthält.

In der Literatur wird zwar beschrieben, daß für eine stabile Dispersion der Feststoffteilchen in flüssigen Tensiden die Feststoffteilchen bevorzugt eine Teilchengröße aufweisen sollten, daß nicht mehr als 10 % der Teilchen größer sind als 10 µm. Es hat sich aber als schwierig erwiesen, die Bleichmittel gleichmäßig und ohne Verklumpungen in der flüssigen Phase zu dispergieren und ein bleichmittelhaltiges nicht-wäßriges Flüssigwaschmittel herzustellen, welches über einen längeren Zeitraum lagerstabil ist.

Als Alternative zu den aus mehreren Komponenten bestehenden Wasch- und Reinigungsmitteln sind auf dem Markt auch sogenannte Baukastensysteme bekannt. Die einzelnen Systemkomponenten, die in der Regel als Feststoffe vorliegen, werden über das Zugabefach der Waschmaschine zudosiert und in der Waschtrommel vermischt. Liegen aber flüssige Komponenten und beispielsweise bei längerer Lagerung mit dem Flüssigwaschmittel nicht verträgliche Komponenten vor, so wäre es vorteilhaft, die einzelnen Komponenten, wie zum Beispiel ein Flüssigwaschmittel ohne Bleichmittel und in fester Form vorliegendes Bleichmittel separat zuzugeben. Besonders

WO 96/30489 PCT/EP96/01139

3

vorteilhaft ist es, das Flüssigwaschmittel und die festen Komponenten vor Zugabe zur Waschmaschine zu vermischen, um eine gleichmäßige Verteilung des Bleichmittels im Waschmittel zu erreichen.

In der Literatur werden verschiedene Dosiersysteme für Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben. In den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 288 345, EP-A-0 288 346 und EP-A-0 331 542 werden zweiteilige Behälter beschrieben, in welchen jeweils über separate Öffnungen ein bevorzugt flüssiges Reinigungsmittel und ein mit dem Reinigungsmittel nicht verträgliches Additiv, beispielsweise ein Bleichmittel, ebenfalls bevorzugt in flüssiger Form gegeben werden. Die beschriebenen Behälter bestehen aus einem größeren Behälter, in den ein weiterer Behälter oder Beutel eingesetzt wird. Beide Behälter bzw. Abteilungen sind separat mit den entsprechenden Flüssigkeiten füllbar.

Der in den voranstehend genannten Druckschriften beschriebene gefüllte Behälter wird in die Waschtrommel einer üblichen Haushaltswaschmaschine gegeben, und während des Waschvorgangs diffundieren die flüssigen Komponenten in die Trommel und werden dort vermischt. Diese Vorrichtung hat jedoch den Nachteil, daß eine gleichmäßige Abgabe des Bleichmittels nur in flüssiger Form erfolgen kann. Hinzukommt, daß das Bleichmittel unverdünnt abgegeben wird, und es bei direktem Kontakt mit dem Waschgut zu Spotting führen kann. Ein weiterer wirtschaftlicher und auch ökologischer Nachteil dieses Behälters ist, daß er nur für den einmaligen Gebrauch gedacht ist.

Das deutsche Gebrauchsmuster G 8801920.9 offenbart einen Dosierspeicher zur Aufnahme und Abgabe von Wäschebehandlungsmitteln, insbesondere flüssigen Wäschebehandlungsmitteln, in einer Waschmaschine oder dergleichen, der mindestens zwei zueinander flüssigkeitsdichte Aufnahmekammern, die jeweils mindestens eine Abgabeöffnung aufweist. Die einzelnen Aufnahmekammern können verschiedene Wäschebehandlungsmittel, wie sie zum Beispiel als sogenannte "Baukasten-Waschmittel" vorliegen, enthalten. Bei zwei Aufnahmekammern kann beispielsweise eine ein flüssiges Wäschebehandlungsmittel und eine andere die Bleichkomponente aufnehmen. Die Substanzen werden getrennt durch die jeweiligen Abgabeöffnungen des Dosierspeichers in das Waschwasser abgegeben. Auch mit Hilfe des in dem Gebrauchsmuster beschriebenen Dosierspeichers wird vorhandenes Bleichmittel als unverdünnte Substafiz in die Waschtrommel abgegeben, wodurch wiederum die oben beschriebenen "Spotting-Probleme" auftreten können.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Waschen von textilen Geweben unter Anwendung eines nicht-wäßrigen Flüssigwaschmittels mit Bleiche in einer Haushaltswaschmachine zur Verfügung zu stellen, welches die obigen Nachteile nicht aufweist.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Dosiervorrichtung zur Verfügung zu stellen, welche es ermöglicht, zwei miteinander nicht verträgliche, d.h. über längere Zeit gemeinsam in einer Rezeptur lagerbare, Waschmittelkomponenten getrennt in einer einzigen Vorrichtung zu dosieren, anschließend in dieser Vorrichtung zu vermischen und das erhaltene Gemisch direkt in die Waschmaschine zu dosieren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Waschen von textilen Geweben in einer Haushaltswaschmaschine unter Anwendung eines nicht-wäßrigen Flüssigwaschmittels mit separater Bleiche, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß das nicht-wäßrige Flüssigwaschmittel mit Bleiche aus mindestens zwei Komponenten besteht, wobei eine Komponente A ein flüssiges Tensid oder eine flüssige Tensidmischung und eine Komponente B Bleichmittel enthält, die vor dem Waschvorgang vermischt und in die Waschmaschine gegeben werden.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß sich die bleichmittelhaltige Komponente B in einfacher Weise in der üblicherweise für Haushaltswaschmaschinen benötigten Menge mit der flüssigen Komponente A vermischen lassen und somit ein nicht-wäßriges Flüssigwaschmittel mit Bleiche ergeben. Es wurde festgestellt, daß bei der Anwendung dieses direkt vor dem Waschgang hergestellten Flüssigwaschmittels die aus dem Stand der Technik beschriebenen Nachteile nicht beobachtet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren zum Waschen von textilen Geweben führt im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen wie die bekannten pulverförmigen Universalwaschmittel, die Bleichmittel enthalten. Das erfindungsgemäß eingesetzte System hat den weiteren Vorteil, daß die Menge des Bleichmittels je nach Art der zu reinigenden Textilien und der Art der Verschmutzungen die Menge des Bleichmittels entsprechend dosiert werden können.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte nicht-wäßrige Flüssigwaschmittel mit separater Bleiche besteht aus mindestens zwei Komponenten. Die Komponente A enthält erfindungsgemäß flüssiges Tensid bzw. eine flüssige Tensidmischung. Bevorzugt enthält die Komponente A nichtionische Tenside, anionische Tenside und wasserlösliche Buildersubstanzen.

"Im wesentlichen nicht wäßrig" bedeutet im Rahmen dieser Erfindung, daß das Mittel vorzugsweise kein freies, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenes Wasser enthält,

um eine Zersetzung des Peroxid-Bleichmittels zu verhindern. In einigen Fällen sind geringe Mengen an freiem Wasser tolerierbar, insbesondere in Mengen bis zu 5 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Bleichmittel zu freiem Wasser mindestens 3: 1 betragen sollte.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise flüssige, alkoxylierte, bevorzugt ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen (Alkylpolyglykolether) und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen bevorzugt, z.B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, die durchschnittlich 2 bis 8 EO-Einheiten pro Mol Alkohol haben können. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO-Einheiten oder 7 EO-Einheiten, C9-C₁₁-Alkohole mit 3 EO-Einheiten, 5 EO-Einheiten oder 7 EO-Einheiten und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO-Einheiten und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO-Einheiten. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholalkoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (Narrow Range Ethoxylates, NRE).

Als weitere nichtionische Tenside kann das erfindungsgemäße Mittel Alkylpolyglykoside, Fettsäurealkylester sowie Polyhydroxyfettsäureamide enthalten

Als anionische Tenside werden C₆-C₂₂-Alkylsulfate, C₈-C₁₈-Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate und/oder Fettsäureseifen bevorzugt eingesetzt. Als Alkylsulfate eignen sich insbesondere die Schwefelsäuremonoester der C₆-C₁₈-Fettalkohole, wie Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der aus Kokosöl, Palm- und Palmkernöl gewonnenen Fettalkoholgemische, die zusätzlich noch Anteile an ungesättigten Alkoholen, z.B. an Oleylalkohol, enthalten können. Bevorzugte Gemische sind solche, in denen der Anteil der Alkylreste zu 50 bis 70 Gew.-% auf C₁₂, zu 18 bis 30 Gew.-% auf C₁₄, zu 5 bis 15 Gew.-% auf C₁₆, unter 3 Gew.-% auf C₁₀ und unter 10 Gew.-% auf C₁₈ verteilt sind.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, C₁₂-C₁₈-man Alkansulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Alkanen bzw. C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit

end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

Als Seifen sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische, geeignet. Die Schwefelsäuremonoester und die Seifen können insgesamt in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, alleine oder in beliebigen Mischungen vorliegen.

Als weitere anionische Tenside kann das erfindungsgemäße Mittel C6-C18-Alkylpolyglykolethersulfonate, Glycerinethersulfonate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglyceridsulfate, Sulfosuccinate, Sulfotriglyceride, Amidsäuren, C6-C18-Fettsäureamid-Ethersulfate, C6-C18-Alkylcarboxylate, Fettsäureisethionate, N-C6-C16-Acyl-Sarcosinate, N-C6-C18-Acyl-Tauride, C6-C18-Alkyloligoglycosidsulfate, C6-C18-Alkyl-Phosphate sowie deren Mischungen enthalten.

Als Buildersubstanz sind alle wasserlöslichen organischen und anorganischen Buildersubstanzen geeignet. Brauchbare organische Buildersubstanzen sind beispielsweise Mono und/oder Polycarboxylate, bevorzugt die in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Besonders bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen, wobei Natriumcitrat besonders bevorzugt ist. Als anorganische Buildersubstanzen sind insbesondere kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel (I) NaMSi_XO_{2x+1}yH₂O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der Formel (I) sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate Na₂Si₂O₅yH₂O bevorzugt.

1.

7

Die Builder werden bevorzugt in Mengen eingesetzt, daß das aus den Komponenten A und B hergestellte Gemisch die Buildersubstanzen in einer Menge von 1 bis weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt 8 bis weniger als 20 Gew.-% enthält.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind beispielsweise amorphe Silikate mit einem niedrigen Wassergehalt, bevorzugt mit einem Wassergehalt unter 15 Gew.-%, und Silikate in Compound-Form, beispielsweise Soda/Silikat-Compounds.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird in einer bevorzugten Ausführungsform als Builder ein Gemisch aus Mono- und/oder Polycarboxylaten und kristallinen, schichtförmigen Natriumsilikaten der allgemeinen Formel (I) NaMSi $_{\rm X}$ O $_{\rm X+1}$ yH $_{\rm 2}$ O eingesetzt, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und/oder amorphen Silikaten. Bevorzugt liegen die Mono- und/oder Polycarboxylate und die kristallinen Schichtsilikate in einem Verhältnis von 4:1 bis 1:4, bevorzugt von 3:1 bis 1:3 und besonders bevorzugt von 1,2:1 bis 1:1,2 vor.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden im erfindungsgemäßen Verfahren Enzyme als Bestandteil der Komponente A eingesetzt. Ihr Anteil kann 0,2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, betragen. Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen und Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtiles, Bacillus licheniformes und Streptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können in an sich bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

Weiterhin kann die Komponente A Stabilisatoren für die Enzyme enthalten. Als Stabilisatoren, die auch als Stabilisatoren für Perverbindungen geeignet sind, kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure (HEDP) in Betracht. Die voranstehend genannten Polyphosphonsäuren sind auch geeignet, um Spuren von Schwermetall zu binden. Als geeignete Komplexbildner für Schwermetalle sind beispielsweise die voranstehend genannte HEDP und die Ethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP) geeignet.

Die Komponente A kann weiterhin schmutzablösende Polymere enthalten. Die schmutzablösenden Polymere sind bevorzugt in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis etwa 3 Gew.-% enthalten. Bevorzugte schmutzablösende Polymere sind solche Polymere, welche Ethylenglykolterephthalat-

gruppen und Polyethylenglykolterephthalatgruppen, die jeweils 17 bis 110 Ethylenglykolgruppen aufweisen, enthalten, wobei das Molverhältnis von Ethylenglykolterephthalat zu Polyethylenglykolterephthalat im Polymeren von 50:50 bis 90:10 beträgt. In diesen Verbindungen liegt das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglykoleinheiten in dem Bereich von 750 bis 5000. Die Polymeren können ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 200000 besitzen. Im Polymer können Ethylenglykolterephthalat und Polyethylenglykolterephthalat will-kürlich verteilt vorliegen.

Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenglykolterephthalat/Polyethylenglykolterephthalat von 65:35 bis 90:10, vorzugsweise von 65:35 bis 80:20, wobei die verknüpfenden Polyethylenglykoleinheiten ein Molekulargewicht von 750 bis 5000, bevorzugt 1000 bis 3000 und das Polymere ein Molekulargewicht von 10000 bis 50000 aufweist. Ein Beispiel für handelsübliche Polymere dieser Art ist das unter der Handelsbezeichnung "Repel-O-Tex SRP3" von Rhône-Poulenc, Frankreich vertriebene Produkt.

Die bevorzugt eingesetzten schmutzablösenden Polymere können durch bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden, wobei die Ausgangsmaterialien in solchen Mengen eingesetzt werden, um die oben genannten Verhältnisse von Ethylengylkolterephthalat zu Polyethylenglykolterephthalat zu erhalten. Beispielsweise können die in der US-PS 3479212 beschriebenen Verfahren zur Herstellung geeigneter Polymere verwendet werden.

Zusätzlich zu den oben genannten Buildersubstanzen kann die Komponente A weitere anorganische Substanzen enthalten. Als geeignete Substanzen können in diesem Zusammenhang die Alkalicarbonate, z. B. Soda, Alkalihydrogencarbonate, Alkalisulfate, Phosphate genannt werden. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, enthalten sein.

Als weitere Bestandteile kann die Komponente A optische Aufheller sowie Vergrauungsinhibitoren, sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

Die Bestandteile der Komponente A können in an sich bekannter Weise durch einfaches Vermischen und anschließendes Naßmahlen hergestellt werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Komponente B enthält Bleichmittel. Als Bleichmittel dienende, in Wasser H₂O₂ liefernde Verbindungen sind insbesondere Natriumper-

carbonat, Natriumborate, insbesondere das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperborattenonohydrat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure oder Diperdodecandisäure, geeignet. Wegen der guten Umweltverträglichkeit wird Natriumpercarbonat besonders bevorzugt eingesetzt.

Die Komponenten A und B werden in solchen Mengenverhältnissen vermischt, daß im erfindungsgmäßen Verfahren eine wirksame Menge Bleichmittel vorliegt. Bevorzugt werden die Komponenten A und B in solchen Mengenverhältnissen vermischt, daß das erhaltene Gemisch das Bleichmittel in einer Menge von über 20 bis 35 Gew.-%, bevorzugt über 20 bis 30 Gew.-%, enthält.

Das Einarbeiten des Komponente A wird erleichtert, wenn das Bleichmittel und bevorzugt die gegebenenfalls enthaltenen Feststoffteilchen eine Teilchengröße aufweisen, das nicht mehr als 30 % der Teilchen größer als 5 μ m und besonders bevorzugt nicht mehr als 10 % größer als 10 μ m sind.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren werden. Beispiele hierfür sind die mit H₂O₂ organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N, N'-tetraacylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED) und 1,5-Diacetyl-2,4-Dioxo-Hexahydro-1,3,5-Triacin (DAHT).

Als weitere Bestandteile kann die Komponente B übliche, in fester oder flüssiger Form vorliegende Inhaltsstoffe enthalten, die üblicherweise in Waschmitteln vorliegen. Hier sei insbesondere auf die voranstehenden anionischen Tenside, sowie wasserlösliche und auch wasserunlösliche Buildersubstanzen sowie die oben beschriebenen anorganischen Substanzen hingewiesen.

Die Komponenten A und B werden vor dem Waschvorgang in den entsprechenden Mengen zusammen gegeben und sorgfältig vermischt, so daß das Bleichmittel möglichst gleichmäßig in der flüssigen Tensidphase verteilt ist. Anschließend kann das Gemisch aus den Komponenten A und B dem Waschvorgang über die in der Waschmaschine befindliche Dosiervorrichtung zugeführt werden, oder das Gemisch wird direkt, ggf. über eine spezielle Dosiervorrichtung, in den Waschraum, in der Regel Waschtrommel, gegeben.

Wird eine Dosiervorrichtung verwendet, kann das Waschwasser das Waschmittel langsam aus der Dosiervorrichtung spülen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Misch- und Dosiervorrichtung für Mehrkomponenten-Waschmittelsysteme, die aus mehreren jeweils über eine verschieb- oder verdrehbare Verriegelvorrichtung miteinander verbindbaren Hohlkörpern besteht, wobei die Hohlkörper an den jeweils an einen anderen Hohlkörper anstoßenden Fläche Öffnungen aufweisen, die sich durch Verschieben oder Verdrehen der Hohlkörper relativ zueinander zur Fluchtung bringen lassen.

In der erfindungsgemäßen Misch- und Dosiervorrichtung können direkt vor dem Dosieren in die Waschmaschine einzelne, üblicherweise über einen längeren Zeitraum nicht miteinander verträgliche, d.h. im Gemisch nicht lagerbare Waschmittelkomponenten vordosiert und vermischt werden. Beispielsweise kann ein gut dosierbares Flüssigwaschmittel, das kein Bleichmittel enthält, mit einem in fester Form, beispielsweise als Pulver oder Granulat, vorliegenden Bleichmittel jeweils in separaten Hohlkörpern der Vorrichtung dosiert und dann durch Öffnung der Verbindung zwischen den Hohlkörpern vermischt werden. Das erhaltene Gemisch kann dann in die Waschmaschine dosiert werden. Eine derartige Vorgehensweise hat den Vorteil, daß das Bleichmittel gleichmäßig im Flüssigwaschmittel verteilt vorliegt und in verdünnter Form in die Waschmaschine gegeben wird. Dadurch wird vermieden, daß hohe Bleichmittelkonzentrationen direkt mit den zu behandelnden Textilien in Kontakt kommen, wodurch das Spotting vermieden werden kann.

Erfindungsgemäß enthalten die Hohlkörper an den jeweils an einen anderen Hohlkörper anstoßenden Flächen mindestens eine Öffnung. Über diese Öffnungen kann der Hohlkörper zum einen mit der jeweiligen Waschmittelkomponente gefüllt werden, zum anderen dienen die Öffnungen dazu, daß sie beim Verdrehen der Hohlkörper miteinander fluchten, so daß ein gemeinsamer Hohlraum entsteht. Über die Öffnung können die einzelnen Komponenten in den jeweils benachbarten Hohlraum gelangen, so daß das Vermischen der einzelnen Komponenten erfolgen kann.

Die Verbindung der einzelnen Hohlkörper erfolgt erfindungsgemäß über einen verdrehbaren oder verschiebbaren Verschluß. Die Hohlkörper sind lösbar miteinander verbunden. Die lösbare Verbindung hat den Vorteil, daß die Hohlkörper getrennt voneinander mit den jeweiligen Waschmittelkomponenten gefüllt werden können. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Hohlkörper über eine Schraub- oder Bajonettverbindung miteinander lösbar verbunden.

Die erfindungsgemäße Misch- und Dosiervorrichtung wird in der Regel aus Kunststoff hergestellt. Aus Kostengründen sind spritzbare oder gießbare Materialien bevorzugt. Zur leichteren Dosierung ist es bevorzugt, daß die Hohlkörper an ihrer Außenwand gut sichtbar eine Skala aufweisen.

Der Gegenstand der Erfindung ist in der beiliegenden Zeichnung in einem Ausführungsbeispiel dargestellt. Diese Zeichnung ist eine Explosionszeichnung der erfindungsgemäßen Misch- und Dosiervorrichtung.

Der Misch- und Dosierbehälter 1 besteht aus zwei Hohlkörpern 1 und 2. Die Hohlkörper 1 und 2 weisen an ihren jeweils aneinander stoßenden Flächen 4 und 5 Öffnungen 6,6' und 7,7' auf. In der hier dargestellten Ausführungsform weisen die Hohlkörper an den Flächen 4 und 5 jeweils zwei einander gegenüberliegend angeordnete Öffnungen 6,6' und 7,7' auf. Die Öffnungen 6 und 6' bzw. 7 und 7' können jeweils in einem Winkel von 170° bis 190° (Mittelwert 180°) zueinander angeordnet sein.

Der Hohlkörper 1 ist bevorzugt ein topfförmiger Behälter mit entfernbarem Deckel 3, über den das Füllen des Holkörpers erfolgen kann. Der Hohlkörper 2, in den die flüssige Komponente gefüllt werden kann ist vorzugsweise ein bis auf die Öffnungen (7,7') verschlossener Hohlzylinder.

Der Hohlkörper 1 hat einen zum Hohlkörper 2 hin überstehenden Zentrierrand 8, der beim Zusammensetzen der Hohlkörper 1,2 auf den Hohlkörper 2 aufgesetzt wird. Auf diese Weise sind beide Hohlkörper 1,2 zueinander zentriert. In der in der Figur dargestellten Ausführungsform nimmt der Zentrierrand 8 das dem Hohlkörper 1 zugehörige Element 9 eines Drehbajonetts auf. Die dem Hohlkörper 2 zugehörigen Elemente 10 des Drehbajonetts befinden sich am oberen, durch den Zentrierrand 9 übergriffenen Rand des Hohlkörpers 2.

Steckt man die Hohlkörper 1 und 2 in der hier dargestellten Form zusammen, so werden die Öffnungen 6,6' bzw. 7,7' durch die geschlossenen Flächen 5 und 4 des jeweils anderen Hohlkörpers

verschlossen. Dabei nehmen die Ausschnitte 6,6' und 7,7' einen Winkel von 85° bis 95° (Mittelwert 90°) zueinander an. Die beiden Hohlkörper 1,2 stehen dann nicht miteinander in Verbindung. Verdreht man die Hohlkörper um einen Relativwinkel von 90°, so fluchten die Öffnungen 6 und 7 bzw. 6' und 7', so daß ein kontinuierlicher Hohlraum entsteht. Durch einfaches Schütteln können die in den Hohlkörpern 1 und 2 befindlichen Waschmittelkomponenten vermischt werden. Zum Entleeren der Vorrichtung können die Hohlkörpers 1,2 wieder getrennt werden und die Entleerung erfolgt über die Ausschnitte 6,6' und 7,7' üblicherweise in das Waschmittelfach einer Haushaltswaschmaschine.

In einer anderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung erfolgt das Vermischen der einzelnen Komponenten in der Waschtrommel durch deren Bewegung. Der Hohlkörper 1 weist in der hier dargestellten Ausführungsform einen perforierten Deckel 3 auf. Diese Ausführungsform kann eingesetzt werden, wenn die Entleerung der Vorrichtung direkt in der Waschtrommel erfolgen soll. Durch die Öffnungen kann Wasser in die Misch- und Dosiervorrichtung eintreten und das Waschmittel herauslösen.

Beispiele

Die Komponenten A und B, die die unten angegebenen Bestandteile enthielten, wurden in einem Gewichtsverhältnis von 2,6 zu 1 kurz vor dem Waschen in der erfindungsgemäßen Dosiervornichtung zusammengegeben, gründlich vermischt und in die Waschmaschine gegeben.

Die Komponente A enthielt die folgenden Bestandteile:

Komponente A	Gew%
Dehydol(R) LT71)	33,5
Dehydol(R) LST 80/202)	26,7
Maranil(R) A3)	5,1
Edenor(R) HT 354)	0,5
Na-Citrat	20,3
Propylenglykol-1,2	1,3
TAED	9,2
VP1132 ⁵)	0,3
Turpinal(R) 2 NZ6)	0,8
BLAP(R) 2007)	2,1
Wasser	0,2

- 1) Dehydol(R) LT7 ist ein ethoxylierter C₁₂-C₁₈-Fettalhohol mit durchschnittlich 7 EO-Einheiten (Handelsprodukt der Fa. Henkel, Düsseldorf)
- 2) Dehydol^(R) LST 80/20 ist ein Gemisch aus 80% eines ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkohols mit durchschnittlich 5 EO-Einheiten und 20% eines ethoxylierten C₁₂-C₁₄-Fettalkohols mit durchschnittlich 3 EO-Einheiten (Handelsprodukt der Fa. Henkel, Düsseldorf).
- 3) Maranil(R) A ist ein C₁₁-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat (Handelsprodukt der Fa. Hüls, Marl)
- 4) Edenor(R) HT 35 ist eine C₁₆-C₁₈-Fettsäure (Handelsprodukt der Fa. Henkel, Düsseldorf)
- 5) VP 1132 ist ein Silikonöl (Handelsprodukt der Fa. Dow Corning)
- Turpinal(R) 2 NZ ist ein Hydroxyethyldiphosphonat (Handelsprodukt der Fa. Henkel, Düsseldorf)
- 7) BLAP(R) 140 ist eine Protease (Handelsprodukt der Fa. Henkel, Düsseldorf)

Komponente B:

Natriumpercarbonat

Ergebnisse:

Es wurde festgestellt, daß sich die Waschmittelkomponenten in der erfindungsgemäßen Vorrichtung gut vermischen ließen, das Bleichmittel war gleichmäßig und ohne Verklumpungen in der flüssigen Phase dispergiert. Das erhaltene Gemisch wurde aus der Vorrichtung vom in die Waschmaschine eintretenden Wasser schnell herausgespült. Bei der gewaschenen Wäsche wurden keine Spotting-Effekte beochachtet.

1.1

15

Bezugszeichenliste

1	Homkorper
2	Hohlkörper
3	perforierter Deckel
4	Fläche des Hohlkörpers 1
5	Fläche des Hohlkörpers 2
6,6′	Öffnungen in der Fläche 4
7,7′	Öffnungen in der Fläche 5
8	Zentrierrand
9	Element des Drehbajonetts am Hohlkörper 1
10	Element des Drehbajonetts am Hohlkörper 2

<u>Patentansprüche</u>

- 1. Verfahren zum Waschen von textilen Geweben in einer Haushaltswaschmaschine unter Anwendung eines nicht-wäßrigen Flüssigwaschmittels mit separater Bleiche, dadurch gekennzeichnet, daß das nicht-wäßrige Flüssigwaschmittel mit Bleiche aus mindestens zwei Komponenten besteht, wobei eine Komponente A ein flüssiges Tensid oder eine flüssige Tensidmischung und eine Komponente B Bleichmittel enthält, die vor dem Waschvorgang vermischt und in die Waschmaschine gegeben werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A nichtionische Tenside, anionische Tenside und wasserlösliche Buildersubstanzen enthält.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtionischen Tensiden ausgewählt sind aus der Gruppe der C₈-C₁₈-Alkylpolyglykolether.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die anionischen Tenside ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C6-C22-Alkylsulfaten, C8-C18-Alkansulfonaten, Alkylbenzolsulfonaten und/oder Fettsäureseifen.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen Builder ein Gemisch sind aus Mono- und/oder Polycarboxylaten und kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel (I) NaMSi_xO_{2x+1} yH₂O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und/oder amorphen Silikaten.
- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die monomeren, oligomeren und polymeren Carboxylate und die kristallinen Schichtsilikate und/oder amorphen Silikate in einem Verhältnis von 4:1 bis 1:4, bevorzugt 3:1 bis 1:3, insbesondere 1,2:1 bis 1:1,2 vorliegen.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A und B in einer Dosiervorrichtung vorgemischt und in der Dosiervorrichtung zu Beginn des Waschvorgangs in die Waschtrommel gegeben werden.

.

- 8. Misch- und Dosiervorrichtung für Mehrkomponenten-Waschmittelsysteme, die aus mehreren jeweils über eine verschieb- oder verdrehbare Verriegelvorrichtung (9,10) miteinander verbindbaren Hohlkörpern (1,2) besteht, wobei die Hohlkörper (1,2) an den jeweils an einen anderen Hohlkörper anstoßenden Fläche (4,5) Öffnungen (6,6' bzw. 7,7') aufweisen, die sich durch Verschieben oder Verdrehen der Hohlkörper (1,2) relativ zueinander zur Fluchtung bringen lassen.
- 9. Misch- und Dosiervorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlkörper (1,2) über einen Bajonettverschluß (9,10) miteinander verbunden werden.
- 10. Misch- und Dosiervorrichtung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Hohlkörper (1) ein topfformiger Behälter mit entfernbarem Deckel (3) ist.
- 11. Misch- und Dosiervorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Deckel (3) perforiert ist.
- 12. Misch- und Dosiervorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der andere Hohlkörper (2) ein bis auf die Öffnungen (7,7') verschlossener Hohlzylinder ist.
- 13. Misch- und Dosiervorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnungen (6,6' bzw. 7,7') in den Flächen (4,5) der Hohlkörper (1,2) jeweils in einem Winkel von 170° bis 190° zueinander angeordnet sind.
- 14. Misch- und Dosiervorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnungen (6,6',7,7') jeweils in einem Winkel von 85° bis 95° zueinander angeordnet sind, wenn die Hohlkörper 1 und 2 miteinander verbunden sind.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikati n 6:

C11D 11/00, D06F 39/02, C11D 3/39, 3/12, 3/37

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/30489

A3

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

3. Oktober 1996 (03.10.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/01139

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. März 1996 (15.03.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 11 192.3

27. März 1995 (27.03.95)

DE

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Dusseldorf (DE).

(72) Erfinder: BEAUJEAN, Hans-Josef; Carl-Friedrich-Schinkel-Strasse 43, D-41539 Dormagen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 21. November 1996 (21.11.96)

(54) Title: METHOD OF WASHING USING NON-AQUEOUS LIQUID WASHING AGENTS WITH SEPARATE BLEACH

(54) Bezeichnung: WASCHVERFAHREN MITTELS NICHT WÄSSRIGER FLÜSSIGWASCHMITTEL MIT SEPARATER BLEICHE

(57) Abstract

Claimed is a method of washing woven textile fabrics in a domestic washing machine using a non-aqueous liquid washing agent containing a separate bleaching agent. The method is characterized in that the non-aqueous liquid washing agent containing bleach consists of at least two components, one component (A) containing a liquid surfactant or a liquid-surfactant mixture and the other component (B) containing the bleaching agent, which are mixed and placed in the washing machine before the washing operation. Also claimed is a device for mixing and metering multi-component washing-agent systems, the device consisting of several vessels (1, 2) joined to each other by a locking device (8) which can be displaced or rotated. Each vessel (1, 2) has an aperture (6, 6' or 7, 7') in the surface (4, 5) which is in contact with another vessel. The apertures can be brought into alignment with each other by displacing or rotating the vessels. The method and device enable a liquid washing agent containing bleach to be obtained in which the bleach is uniformly distributed and which can be added to the wash without spotting problems occurring.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zum Waschen von textilen Geweben in einer Haushaltswaschmaschine unter Anwendung eines nicht-wäßrigen Flüssigwaschmittels mit separater Bleiche beansprucht, das sich dadurch kennzeichnet, daß das nicht-wäßrige Flüssigwaschmittel mit Bleiche aus mindestens zwei Komponenten besteht, wobei eine Komponente A ein flüssiges Tensid oder eine flüssige Tensidmischung und eine Komponente B Bleichmittel enthält, die vor dem Waschvorgang vermischt und in die Waschmaschine gegeben werden. Ferner wird eine Misch- und Dosiervorrichtung für Mehrkomponenten-Waschmittelsysteme beansprucht, die aus mehreren jeweils über eine verschieb- oder verdrehbare Verriegelvorrichtung (8) miteinander verbindbaren Hohlkörpen (1, 2) besteht, wobei die Hohlkörper (1, 2) an den jeweils an einen anderen Hohlkörper anstoßenden Flächen (4, 5) Öffnungen (6, 6' bzw. 7, 7') aufweisen, die sich durch Verschieben oder Verdrehen der Hohlkörper (1, 2) relativ zueinander zur Fluchtung bringen lassen. Das Verfahren und die Vorrichtung ermöglichen es, daß ein Flüssigwaschmittel mit Bleiche erhalten wird, in dem die Bleiche gleichmäßig verteilt ist, das zum Waschgut gegeben wird, hne daß Spotting-Probleme auftreten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
ΑŪ	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumānien
	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BR BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CA	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CF	- · · · ·	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CM	Kamerun	LK	Litauen	TD	Tschad
CN	China	LU	Luxemburg	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei		Lettland	TJ	Tadschikistan
CZ	Tschechische Republik	LV	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DE	Deutschland	MC		UA	Ukraine
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UG	Uganda
EE	Estland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FI	Finnland	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	A14	A fortierii
GA	Gabon	MW	Malawi		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern_ ...nal Application No

PCT/EP 96/01139 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D11/00 D06F39/02 C11D3/39 C11D3/37 C11D3/12 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C11D D06F Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Х EP 0 256 343 A (MIRA LANZA) 24 February 1-4 see page 4, line 15 - line 20; claims 1,40 7 X EP 0 490 436 A (UNILEVER) 17 June 1992 1-3 see page 2, last paragraph - page 3, paragraph 1 see page 3, line 27 - line 30 see claims 1,5,8 A see page 4, line 11 - line 24 5,6 Α FR 2 333 887 A (CHEMISCHE WERKE HULS & BOSCH-SIEMENS-HAUSGERATE) 1 July 1977 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. IX I Special categories of cited documents: "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report **09**. 10.96 23 July 1996 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016 VAN BELLINGEN I.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 96/01139

Box I	Observations where cert	ain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)				
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:						
1.	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:					
2.		ts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such ful international search can be carried out, specifically:				
3.	Claims Nos.: because they are dependen	nt claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).				
Box II	Observations where unit	y of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)				
This In	ternational Searching Autho	rity found multiple inventions in this international application, as follows:				
	1. Claims 1-7:	Method for washing textile fabrics, wherein two detergent components are mixed prior to the washing operation and then added into the washing machine.				
	2. Claims 8-14:	Mixing and metering device for multicomponent detergent systems.				
1	As all required additiona searchable claims.	I search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all				
2.	As all searchable claims co of any additional fee.	ould be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment				
3.	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:					
÷						
4. X	4. X No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-7					
Remari		The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.				

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent tamely members

International application No. PCT/EP 96/01139

Patent document Publication case in search report date		Patent ramiy memperix)		Publication date	
EP-A-256343	24-02-88	NONE			
EP-A-490436	17-06-92	JP-A- US-A-	4314499 5266233	05-11-92 30-11-93	
FR-A-2333887	01-07-77	DE-A- GB-A- JP-A- SE-A- US-A- US-A-	2554592 1569697 52069416 7613071 4110075 4188807	16-06-77 18-06-80 09-06-77 05-06-77 29-08-78 19-02-80	

Form PCT/ISA/210 (person commy emers) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interns __ales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01139

	<u> </u>	
. KLASSIF	izierung des anmeldungsgegenstandes C11D11/00 D06F39/02 C11D3/39 C11D3/12 C11D	03/37
lach der Inte	rnationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK	
. RECHER	CHIERTE GEBIETE	
PK 6	r Mindestprüßtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11D D06F	
	e aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebie	nte fallen
lecherchieru	ager ment zum Mindestplasson Bandan	
		- Suchhamiffe)
Vährend der	internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evil. verwende	& Suchock
	ANGERTURNE LINTERI AGEN	
	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Kategorie"	Bezeichnung der Veröffellundlang,	
,	EP 0 256 343 A (MIRA LANZA) 24.Februar	1-4
X	4000	
	siehe Seite 4, Zeile 15 - Zeile 20;	•
A	Ansprüche 1,40	7
^	1992 (1997) 17 Juni 1992	1-3
X	EP 0 490 436 A (UNILEVER) 17.Juni 1992 siehe Seite 2, letzter Absatz - Seite 3,	
	Abant-1	
	siehe Seite 3, Zeile 27 - Zeile 30 siehe Ansprüche 1,5,8	F 6
A	siehe Seite 4, Zeile 11 - Zeile 24	5,6
^	FR 2 333 887 A (CHEMISCHE WERKE HULS &	
Α	BOSCH-SIEMENS-HAUSGERATE) 1.Juli 1977	
- w	citere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentfamilie	
l L eni	rnehmen "T" Snätere Veröffentlichung, die nac	h dem internationalen Anmeldedatu intlicht worden ist und mit der
	Mentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik detriller. Anmeldung nicht kommung abstigenden Pr	em nur zum Verständnis des der lem nur zum Verständnis des der inzips oder der ihr zugrundeliegende
	Theone angegeoen ist	Bedeutung die beanspruchte Erfine iffentlichung nicht als neu oder auf betrachtet werden
	offentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- erfinderischer Tätigkeit beruhene	betrachtet werden
sche	eren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden "Y Veröffentlichung von desonderer eren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden "Y Veröffentlichung von desonderer	Tätigkeit beruhend betrachtet ing mit einer oder mehreren anderer weie in Verbindung gebracht wird u
O. Act	geführt) Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Veröffentlichung, diese Verbindung für einen Faci	mann naheliegend ist
eine	Benutzing, eine Ausstehung der internationalen Anmeldedatum, aber nach . & Veröffentlichung, die Mitglied die Kongressen und Veröffentlichung, die Mitglied die Kongressen und Veröffentlichung in Mitglied die Kongressen und Veröffentlichung in Mitglied die Kongressen und Veröffentlichung die Wieder und Ver	erselden Fatelitatitik ist
den	n beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Absendedatum des internationales Absendedatum des international	
		0 9. 10. 96
1	23. Juli 1996 Bevollmächtigter Bediensteter	
Name w	d Postanschrist der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	
	Europäisches Patentami, P.B. 3818 Patentami, NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, VAN BELLINGEN	1.
1	Tel. (+31-70) 340-2040, Tel. 31 631 640 111 Fax (+31-70) 340-3016	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PUT/EP 96/01139

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 1 auf Blatt 1
Gemäß Artikel 17(2)2) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:
1. Ansprüche Nr. weil Sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.
Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)
Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:
1. Patentansprueche 1-7: Verfahren zum Waschen von textilen Geweben, wobei
zwei Waschmittelkomponenten vor dem Waschvorgang vermischt und in die Waschmaschine gegeben werden. 2. Patentansprueche 8-14: Misch-und Dosiervorrichtung fuer Mehrkomponenten- Waschmittelsysteme
1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Internationale Recherchenbehörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: 1-7
Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt. Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 1 (1))(Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 96/01139

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-256343	24-02-88	KEINE	
EP-A-490436	17-06-92	JP-A- 431449 US-A- 526623	
FR-A-2333887	01-07-77	DE-A- 255459 GB-A- 156969 JP-A- 5206941 SE-A- 761307 US-A- 411007 US-A- 418880	7 18-06-80 6 09-06-77 1 05-06-77 5 29-08-78

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

WO 96/030,489 A2

Job No.: 1505-88172

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Co. 910 West Avenue, Austin, Texas, 78701

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PATENT OFFICE WORLD ORGANIZATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY

International patent published on the basis of the Patent Cooperation Treaty (PCT)

INTERNATIONAL PUBLICATION NO. WO 96/30489 A2

International Patent Classification⁶:

C 11 D 11/00
D 06 F 39/02
C 11 D 3/39
3/12
3/37

International Filing No.: PCT/EP96/01139

International Filing Date: March 15, 1996

International Publication Date: October 3, 1996

Priority

Date: March 27, 1995

Country: DE

No.: 195 11 192.3

METHOD OF WASHING USING NONAQUEOUS LIQUID WASHING AGENTS WITH SEPARATE BLEACH

Inventor: Hans-Josef Beaujean

Carl-Friedrich-Schinkel-Strasse 43

D-41539 Dormagen (DE)

Applicant: Henkel Kommanditgesellschaft auf

Aktien [DE/DE]

D-40191 Düsseldorf (DE)

Designated States: European Patent (AT, BE, CH, DE,

DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,

MC, NL, PT, SE)

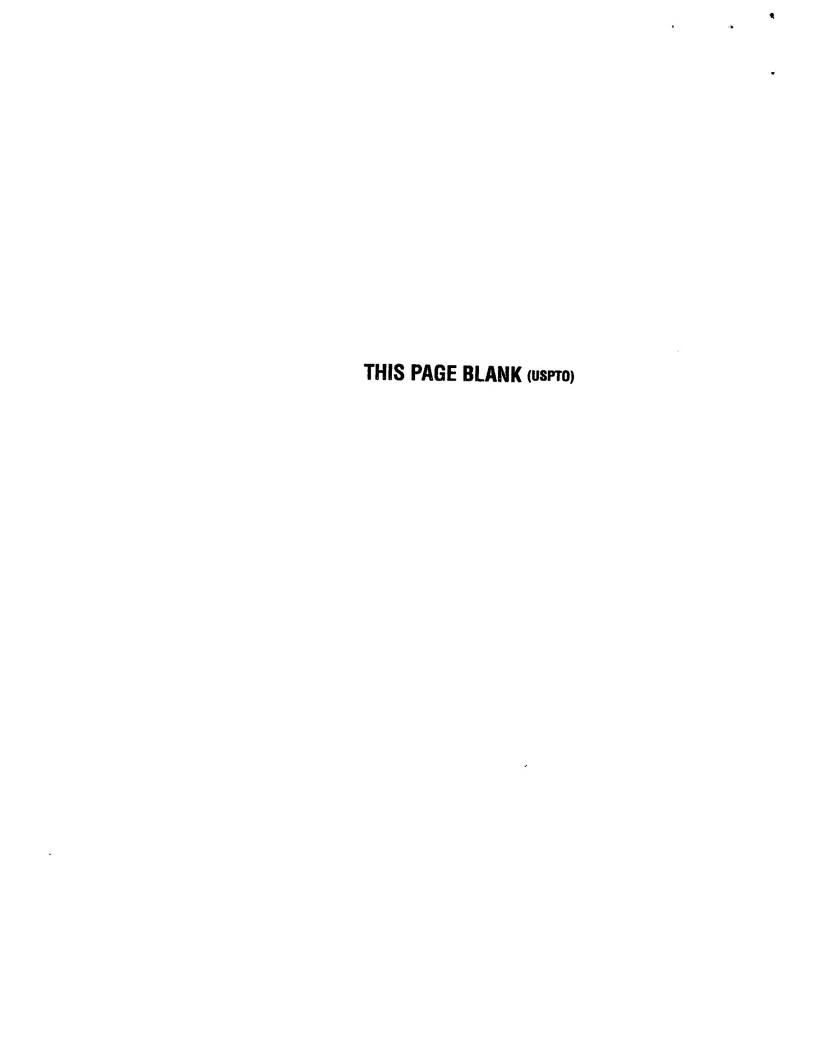
Published

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Without International Search Report and to be published again after reception of the report.

Abstract

Claimed is a method of washing woven textile fabrics in a domestic washing machine using a non-aqueous liquid washing agent containing a separate bleaching agent. The method is characterized in that the non-aqueous liquid washing agent containing bleach consists of at least two components, one component (A) containing a liquid surfactant or a liquid-surfactant mixture and the other component (B) containing the bleaching agent, which are mixed and placed in the washing machine before the washing operation. Also claimed is a device for mixing and metering multi-component washing-agent systems, the device consisting of several vessels (1, 2) joined to each other by a locking device (8) which can be displaced or rotated. Each vessel (1, 2) has an aperture (6, 6' or 7, 7') in the surface (4, 5) which is in contact with another vessel. The apertures can be brought into alignment with each other by displacing or rotating the vessels. The method and device enable a liquid washing agent containing bleach to be obtained in which the bleach is uniformly distributed and which can be added to the wash without sporting problems occurring.



FOR INFORMATION ONLY

Codes for the identification of PCT contract states on the cover sheets of the documents that publish the international applications in accordance with the PCT.

AM	Armenia	LI	Liechtenstein
ΑT	Austria	LK	Sri Lanka
ΑU	Australia	LR	Liberia
BB	Barbados	LT	Lithuania
BE	Belgium	LU	Luxembourg
BF	Burkina Faso	LV	Latvia
BG	Bulgaria	MC	Monaco
BJ	Benin	MD	Republic of Moldavia
BR	Brazil	MG	Madagascar
BY	Belarus	ML	Mali
CA	Canada	MN	Mongolia
CF	Central African	MR	Mauritania
	Republic	MW	
CG	Congo	MX	Mexico
CH	Switzerland	NE	Niger
CI	Côte d'Ivoire	NL	Netherlands
CM	Cameroon	NO	Norway
CN	China	NZ	New Zealand
CS	Czechoslovakia	PL	Poland
CZ	Czech Republic	PT	Portugal
DE	Germany	RO	Romania
DK	Denmark	RU	Russian Federation
EE	Estonia	SD	Sudan
ES	Spain	SE	Sweden
FI	Finland	SG	Singapore
FR	France	SI	Slovenia
GA	Gabon	SK	Slovakia
GB	United Kingdom	SN	Senegal
GE	Georgia	SZ	Swaziland
GN	Guinea	TD	Chad
GR	Greece	TG	Togo
HU	Hungary	TJ	Tajikistan
ΙE	Ireland	TT	Trinidad and Tobago
IT	Italy	UA	Ukraine
Љ	Japan	UG	Uganda
KE	Kenya	US	United States of
KG	Kyrgyzstan		America
KP	Democratic People's	UZ	Uzbekistan
	Republic of Korea	VN	Vietnam
KR	Republic of Korea		,
KZ	Kazakhstan		



The present invention relates to a method for washing woven textile fabrics using a nonaqueous liquid washing agent with separate bleach in a domestic washing machine as well as to the mixing and metering device which is used in this method.

Conventional commercial liquid washing agents generally contain anionic and nonionic surfactant as well as water as solvent. The incorporation of bleaching agent systems in this liquid washing agent has turned out to be difficult because the bleaching agent decomposes very readily in the presence of water. Moreover, there is a risk of aggregation of the bleaching agents, particularly percarbonates, during their incorporation into liquid formulations. As a result of these aggregates, high bleaching agent concentrations can develop locally, and, particularly in the case of colored textiles, they can lead to spotting problems and, consequently, an even bleaching effect in the washing liquor would no longer be guaranteed.

Different liquid washing agent compositions have been described in the literature, which can contain bleaching agents.

For example, from European Patent Application 30 096 nonaqueous liquid washing agents consisting of liquid nonionic surfactants are known, which can contain 20-70 wt% builder substances and 1-20 wt% bleaching agent in suspended form. If desired, anionic surfactants, such as alkylbenzenesulfonates, olefin sulfonates, alkyl sulfates or soaps, optical brighteners, dyes, scents or enzymes can be added to these agents. It is preferred for the bleaching agent to have a particle size such that not more than 30% of the particles are larger than 5 μ m, and it is particularly preferred if not more than 10% are larger than 10 μ m.

In EP-B-0 460 810, a nonaqueous liquid cleaning agent composition for dishwashers is described, which contains a nonaqueous organic carrier liquid and at least one component chosen from organic cleaning agents, cleaning agent builders, foam inhibitors and mixtures thereof, as well as a component chosen from a nonabrasive quantity of 0.5-10% of small, essentially water insoluble, particles of silicon dioxide, aluminum oxide or titanium oxide, or mixtures thereof as antifilm formation agent. Furthermore, the described agent can contain 3-15 wt% bleaching agent.

In WO 94/01524, a substantially nonaqueous liquid washing agent is described which contains, besides nonionic surfactant, up to 60 wt% builder substance and 5-35 wt% bleaching agent. In addition, the described liquid washing agent composition contains a polymer compound which reduces the viscosity of the dispersion of the solid builder substances and bleaching agent in the nonionic surfactant, to obtain a composition which is capable of flowing and which can be poured.

In German Patent Application 36 26 572, a liquid washing agent is described, which contains a builder substance, in particular polyacetal carboxylate, an agent which prevents gel formation, and an agent which prevents precipitation, dispersed in a liquid nonionic surfactant.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

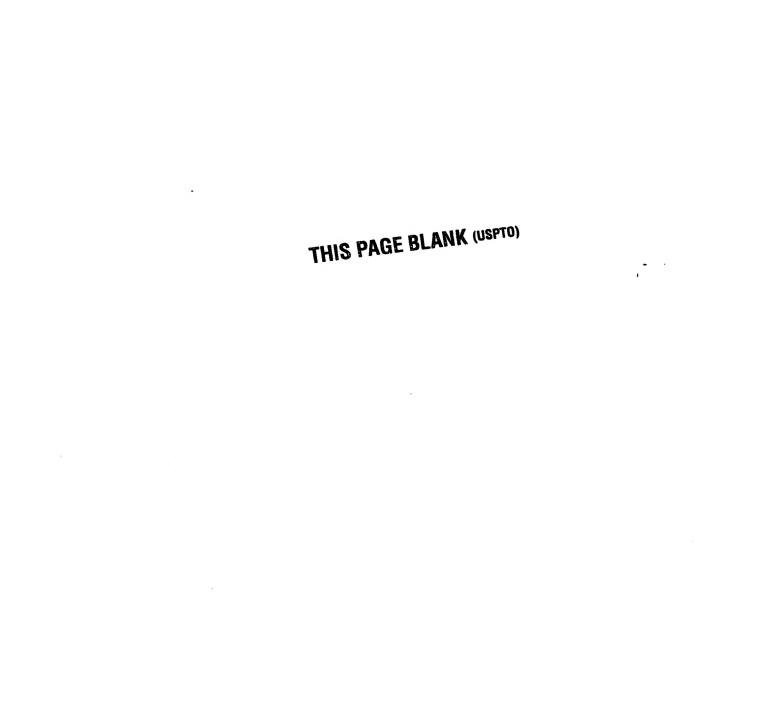
Descriptions are provided in the literature indicating that for a stable dispersion of solid particles in liquid surfactants, the solid particles should preferably have a particle size such that not more than 10% of the particles are larger than 10 µm. However, it has turned out to be difficult to disperse the bleaching agent uniformly and without formation of aggregates in the liquid phase, and to prepare a bleaching agent containing nonaqueous liquid washing agent which remains stable during storage for a long time period.

As an alternative to the washing and cleaning agents which consist of several components, so-called building block systems are also known in the market. The individual system components, which, as a rule, are in the form of solids, are added by metering through the addition compartment of the washing machine and mixed in the washing drum. However, if liquid components are present, and, for example, in the case of a long storage period, components which are not compatible with a liquid washing agent are present, then it would be advantageous to separately add the individual components such as, for example, a liquid washing agent without bleaching agent and a bleaching agent which is in a solid form. It is particularly advantageous to mix the liquid washing agent and the solid components before the introduction into the washing machine to achieve an even distribution of the bleaching agent in the washing agent.

Different metering systems for washing and cleaning agents have been described in the literature. In European Patent Applications EP-A-0 288 345, EP-A-0 288 346 and EP-A-0 331 542, two-part containers are described, in which, in each case through separate openings, a preferably liquid cleaning agent and an additive which is not compatible with the cleaning agent, for example, a bleaching agent, are also preferably added in liquid form. The described containers consist of a larger container, into which an additional container or bag is inserted. Both containers or compartments can be separately filled with the corresponding liquids.

The filled container which was described in the above-mentioned documents is introduced into the washing drum of a conventional domestic washing machine, and during the washing process the liquid components diffuse into the drum where they are mixed. However, this device has the drawback that even release of the bleaching agent can only occur in the liquid form. In addition, the bleaching agent must be released in an undiluted form, and, in case of direct contact with the laundry, this can lead to spotting. An additional economic and also ecological drawback of this container is that it is only intended for a single use.

German Utility Patent G 8801920.9 discloses a metering reservoir for the reception and release of laundry treatment agents, in particular liquid laundry treatment agents, in a washing machine or a similar device, which presents at least two reception chambers, which are liquid-sealed with respect to each other, and which each present at least one release opening. The



30

individual reception chambers can contain different laundry treatment agents such as, for example, those available as so-called "building block washing agents." In the case of two reception chambers, for example, one can receive a liquid laundry treatment agent and the other the bleach component. The substances are delivered separately through each of the delivery openings of the metering reservoir into the washing water. Using the metering reservoir described in the utility patent, bleaching agent is also delivered as undiluted substance into the washing drum, and, consequently, the above-described "spotting problems" can again occur.

The present invention is based on the problem of providing a method for washing woven textile fabrics using a nonaqueous liquid washing agent with bleach in a domestic washing machine, which method does not present the above-mentioned drawbacks.

An additional problem of the invention consists in providing a metering device which allows the separate metering, in a single device, of two washing agent components which are not compatible, that is which can be stored together in a formulation for a long time period, followed by mixing in this device, and then the metering of the produced mixture directly into the washing machine.

The object of the present invention is a method for washing woven textile fabrics in a domestic washing machine using a nonaqueous liquid washing agent with separate bleach, characterized in that the nonaqueous liquid washing agent with bleach consists of at least two components, where one component A contains a liquid surfactant or a liquid surfactant mixture and one component B contains bleaching agent, which components are mixed prior to the washing process and introduced into the washing machine.

It was unexpectedly observed that component B which contains the bleaching agent can be mixed in a simple manner in the quantity which is usually required for domestic washing machines, with liquid component A, resulting in a nonaqueous liquid washing agent with bleach. It was observed that, if liquid washing agent which was prepared immediately before the washing process is used, the described drawbacks of the state of the art are not observed. The method according to the invention for washing woven textile fabrics substantially leads to the same results as known powdered universal washing agents which contain bleaching agent. The system which is used according to the invention has the additional advantage that the quantity of the bleaching agent can be metered as required depending on the type of textiles to be cleaned and the soiling type.

The nonaqueous liquid washing agent with separate bleach which is used in the method according to the invention consists of at least two components. According to the invention, component A contains a liquid surfactant or a liquid surfactant mixture. It is preferred for component A to contain nonionic surfactants, anionic surfactants and water-soluble builder substances.



"Substantially nonaqueous," in the context of this invention, means that the agent preferably contains no free water, no water which is bound as crystal water or in a similar form, in order to prevent decomposition of the peroxide bleaching agent. In some cases, small quantities of free water can be tolerated, in particular quantities up to 5 wt%, where the ratio of bleaching agent to free water should be at least 3:1.

As nonionic surfactants liquid, alkoxylated, preferably ethoxylated, in particular primary alcohols with preferably 8-18 C atoms (alkyl polyglycol ethers) and on average 1-12 mol ethylene oxide (EO) per mol alcohol are preferably used, in which the alcohol residue can be linear or it can have a methyl branching in position 2, for example, it can contain linear and methyl branched residues in the mixture, as usually contained in oxoalcohol residues. However, alcohol ethoxylates with linear residues consisting of alcohols of native origin with 12-18 C atoms are particularly preferred, for example, coconut, tallow fatty or oleyl alcohol, which can have an average of 2-8 EO units per mol alcohol. The preferred ethoxylated alcohols include, for example, C₁₂-C₁₄ alcohols with 3 EO units or 7 EO units, C₉-C₁₁ alcohols with 3 EO units and mixtures thereof, such as mixtures of C₁₂-C₁₄ alcohol with 3 EO units and C₁₂-C₁₈ alcohol with 5 EO units. The indicated ethoxylation degrees represents statistical averages which can be a whole number or a fraction for a specific product. Preferred alcohol alkoxylates present a narrow distribution of homologs (narrow range ethoxylates, NRE).

As additional nonionic surfactants, the agent according to the invention can contain alkyl polyglycosides, fatty acid alkyl esters as well as polyhydroxy fatty acid amides.

As anionic surfactants, C_6 - C_{22} alkyl sulfates, C_8 - C_{18} alkane sulfonates, alkylbenzenesulfonates and/or fatty acid soaps are preferably used. Particularly suitable alkyl sulfates are the sulfuric acid monoesters of C_6 - C_{18} fatty alcohols, such as lauryl, myristyl, cetyl or stearyl alcohol or fatty alcohol mixtures produced from coconut oil, palm oil or palm kernel oil, which can additionally contain portions of unsaturated alcohols, for example, oleyl alcohol. Preferred mixtures are those in which the distribution of alkyl residue is as follows: 50-70 wt% of C_{12} , 18-30 wt% of C_{14} , 5-15 wt% of C_{16} , less than 3 wt% of C_{10} , and less 10 wt% of C_{18} .

Possible surfactants of the sulfonate type which can be used are, preferably, C_9 - C_{13} alkylbenzenesulfonates, C_{12} - C_{18} alkanesulfonates, olefin sulfonates, that is mixtures of alkene and hydroxyalkanesulfonates, such as disulfonates, as prepared, for example, from C_{12} - C_{18} alkanes or C_{12} - C_{18} monoolefins with terminal or internal double bonds by sulfonation with gaseous sulfur trioxide and subsequent alkaline or acid hydrolysis of the sulfonation product.

Suitable soaps are, in particular, saturated fatty acid soaps, the salts of lauric acid, myristic acid, palmitic acid or stearic acid, as well as, in particular, soap mixtures derived from natural fatty acids, for example, coconut, palm kernel or tallow fatty acids. The sulfuric acid



monoesters and the soaps can be present in an overall quantity of 1-15 wt%, in particular 1-10 wt%, with reference to the sum of the components A and B, alone or in any mixtures.

As additional anionic surfactants, the agent according to the invention can contain C₆-C₁₈ alkyl polyglycol ether sulfonates, glycerin ether sulfonates, glycerin ether sulfates, hydroxy mixed ether sulfates, monoglyceride sulfates, sulfosuccinates, sulfotriglycerides, amide acids, C₆-C₁₈ fatty acid amide ether sulfates, C₆-C₁₈ alkyl carboxylates, fatty acid isethionates, N-C₆-C₁₆ acyl sarcosinates, N-C₆-C₁₈ acyl taurides, C₆-C₁₈ alkyl oligoglycoside sulfates, C₆-C₁₈ alkyl phosphates, as well as their mixtures.

As suitable builder substance one can use all water-soluble organic and inorganic builder substances. Usable organic builder substances include, for example, mono- and/or polycarboxylates, polycarboxylic acids, preferably used in the form of their sodium salts, such as citric acid, adipic acid, succinic acid, glutaric acid, tartaric acid, sugar acids, aminocarboxylic acids, nitrilotriacetic acid (NTA), to the extent that there are no objections against such a use for ecological reasons, as well as mixtures thereof. Particularly preferred salts are the salts of polycarboxylic acids such as citric acid, adipic acid, succinic acid, glutaric acid, tartaric acid, sugar acids and mixtures thereof, where sodium citrate is particularly preferred. Inorganic builder substances which can be considered in particular are crystalline, layered sodium silicates having the general formula (I) NaMSi_xO_{2x+1}·yH₂O, where M stands for sodium or hydrogen, x is a number from 1.9 to 4, and y a number from 0 to 20, and preferred values for x are 2, 3 or 4. Such crystalline layered silicates are described, for example, in European Patent Application 164 514. Preferred layered silicates of formula (I) are those in which M stands for sodium and x assumes the values 2 or 3. In particular, both β and δ sodium disilicates Na₂Si₂O₅·yH₂O are preferred.

It is preferred to use builders in quantities such that the mixture prepared from components A and B contains builder substances in a quantity from 1 to less than 20 wt%, preferably from 8 to less than 20 wt%.

Additional suitable builder substances are, for example, amorphous silicates with a low water content, particularly a water content of less than 15 wt%, and silicates in compound form, for example, sodium hydroxide/silicate compounds.

In the method according to the invention, in a preferred embodiment variant, one uses as builder a mixture of mono- and/or polycarboxylates and crystalline layered sodium silicates having the general formula (I) NaMSi $_x$ O $_{2x+1}$ ·yH $_2$ O, where M stands for sodium or hydrogen, x is a number from 1.9 to 4, and y a number from 0 to 20, where preferred values for x are 2, 3 or 4, and/or amorphous silicates. It is preferred for the mono- and/or polycarboxylates and the crystalline layered silicates to be present in a ratio from 4:1 to 1:4, preferably from 3:1 to 1:3, and particularly advantageously from 1.2:1 to 1:1.2.



In a preferred embodiment variant, in the method according to the invention, enzymes are used as a portion of component A. Their proportion can be 0.2-4 wt%, with reference to the sum of components A and B. Possible enzymes are those from the class of proteases, lipases, amylases and cellulases, or their mixtures. Enzymatic active substances obtained from bacterial strains or fungi, such as *Bacillus subtiles*, *Bacillus licheniformes* and *Streptomyces griseus* are particularly suitable. The enzymes can be absorbed to carriers and/or embedded in sheath substances, in a manner which in itself is known.

Furthermore, component A can contain stabilizers for the enzymes. Possible stabilizers, which are also suitable as stabilizers for per compounds, are the salts of polyphosphonic acids, in particular 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP). The above-mentioned polyphosphonic acids are also suitable to bind traces of heavy metal. Suitable complexing agents for heavy metals are, for example, the above-mentioned HEDP and ethylenetriaminepentamethylenephosphonic acid (DTPMP).

Component A can also contain soil removing polymers. The content of the soil removing polymers is preferably a quantity of 0.01-5 wt%, with reference to the sum of components A and B, and preferably 0.05 wt% to approximately 3 wt%. Preferred soil removing polymers are polymers which contain ethylene glycol terephthalate groups and polyethylene glycol terephthalate groups, with each having 17-110 ethylene glycol groups, where the molar ratio of ethylene glycol terephthalate to polyethylene glycol terephthalate in the polymer ranges from 50:50 to 90:10. In these compounds, the molecular weight of the binding polyethylene glycol units is in the range from 750 to 5000. The polymers can have an average molecular weight of approximately 5000 to approximately 200,000. The distribution of the ethylene glycol terephthalate and polyethylene glycol terephthalate in the polymer can be chosen as desired.

Preferred polymers are those with molecular ratios of ethylene glycol terephthalate/polyethylene glycol terephthalate from 65:35 to 90:10, preferably from 65:35 to 80:20, where the linking polyethylene glycol units present a molecular weight of 750-5000, preferably 1000-3000, and the polymer has a molecular weight of 10,000-50,000. An example of conventional commercial polymers of this type consists of the products marketed under the trade name "Repel-O-Tex SRP3" by Rhône-Poulenc, France.

The soil removing polymers which are preferably used can be prepared by known polymerization methods, where the starting materials are used in a quantity such that the above-mentioned ratios of ethylene glycol terephthalate to polyethylene glycol terephthalate are obtained. The methods, described in US-PS 3479212, can be used for the preparation of suitable polymers.

In addition to the above-mentioned builder substances, component A can contain additional inorganic substances. The content can include, as suitable substances in this context,



alkali carbonates, for example, sodium hydroxide, alkali hydrogen carbonates, alkali sulfates, phosphates. The content of such additional inorganic material can be in quantities of up to 10 wt%, with reference to the sum of components A and B.

As additional components, component A can contain optical brighteners as well as graying inhibitors, foaming inhibitors, as well as dyes and scents.

The constituents of component A can be prepared in a manner which in itself is known by simple mixing and subsequent wet grinding.

Component B used in the method according to the invention contains bleaching agent. As bleaching agents, which produce H_2O_2 in water, it is particularly appropriate to use sodium percarbonate, sodium borates, in particular sodium perborate tetrahydrate and sodium perborate monohydrate, peroxypyrophosphates, citrate perhydrates as well as H_2O_2 producing peracidic salts or peracids, such as perbenzoates, peroxophthalates, diperazelaic acid or diperdodecanoic diacid. Sodium percarbonate is particularly preferred because of its ecological safety.

Components A and B are mixed in ratios by quantity which are such that an effective quantity of bleaching agent is present in the method according to the invention. It is preferred to mix components A and B in ratios by weight which are such that the mixture produced contains bleaching agent in a quantity of more than 20 to 35 wt%, preferably more than 20 to 30 wt%.

The incorporation of component A is simplified if the bleaching agent, and preferably the optionally contained solid particles, have a particle size which is such that not more than 30% of the particles are larger than 5 μ m, and, particularly advantageously, not more than 10% are larger than 10 μ m.

In order to achieve an improved bleaching effect during washing at temperatures of 60°C and less, bleach activators can be used. Examples thereof are N-acyl or O-acyl compounds which, with H_2O_2 , produce organic peracids, preferably N,N'-tetraacylated diamines, as well as carboxylic acid anhydrides and esters of polyols such as glucose pentaacetate. The content of bleach activators in the bleach containing agent is in the usual range, preferably 1-10 wt%, with reference to the sum of components A and B, and, in particular, 3-8 wt%, with reference to the sum of components A and B. Particularly preferred bleach activators are N,N,N',N'-tetraacetylethylenediamine (TAED) and 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triacine (DAHT).

As additional constituent, component B can contain conventional ingredients, in solid or liquid form, which are conventionally used in washing agents. Reference is made here in particular to the above-mentioned anionic surfactants, as well as to water-soluble and also water-insoluble builder substances, as well as the above-mentioned inorganic substances.

Components A and B are introduced prior to the washing process in the appropriate quantities, and they are carefully mixed, so that the bleaching agent is distributed as evenly as



possible in the liquid surfactant phase. Subsequently, the mixture of components A and B can be added to the washing process through the metering device located in the washing machine, or the mixture is directly added, optionally through a special metering device, into the washing space, as a rule the washing drum.

If a metering device is used, the washing water can slowly rinse the washing agent out of the metering device.

An additional object of the present invention is a mixing and metering device for multicomponent washing agent systems, which consists of several vessels which can be connected by a locking device which can be displaced or rotated, where the vessels present openings on each surface which comes in contact with another vessel, which openings can be brought in relative alignment by displacing or rotating the vessels.

In the mixing and metering device according to the invention it is possible, immediately before the addition by metering into the washing machine, to predose and mix washing agent components which usually are not compatible with each other over a long time period, that is which cannot be stored in a mixture. For example, a liquid washing agent which lends itself well to metering, and which does not contain a bleaching agent, can be metered with a bleaching agent which is present in a solid form, for example, as a powder or a granulate, in each case in separate vessels of the device, and then they can be mixed by opening the connection between the vessels. The mixture obtained can then be added by metering into the washing machines. Such a procedure has the advantage that the bleaching agent is evenly distributed in the liquid washing agent, and it is introduced into the washing machine in a diluted form. As a result, one can prevent high bleaching agent concentrations from directly coming in contact with textiles, and thus spotting.

According to the invention, the vessels contain each at least one opening in a surface which comes in contact with another vessel. Through these openings, the vessels can, on the one hand, be filled with the corresponding washing agent component, and, on the other hand, the openings serve the function that the vessels become aligned with rotation, so that a common hollow space is produced. Through the opening, each individual component can reach the corresponding adjacent hollow space, so that the individual components can be mixed.

The connection of the individual vessels, according to the invention, occurs by means of a closure which can be rotated or displaced. The vessels are connected in a detachable manner to each other. The removable connection has the advantage that the vessels can be filled separately from each other with the corresponding washing agent components. In a preferred embodiment variant of the present invention, the vessels are connected to each other in a disconnectable manner by means of a screw or by a bayonet connection.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The mixing and metering device according to the invention is generally made of plastic. For cost reasons, it is preferred to use materials which can be used in injection molding or casting processes. To facilitate the metering, it is preferred that the vessels present a scale which can easily be seen on their external wall.

The object of the invention is represented in the attached drawings in an embodiment example. The drawings represent an exploded drawing of the mixing and metering device according to the invention.

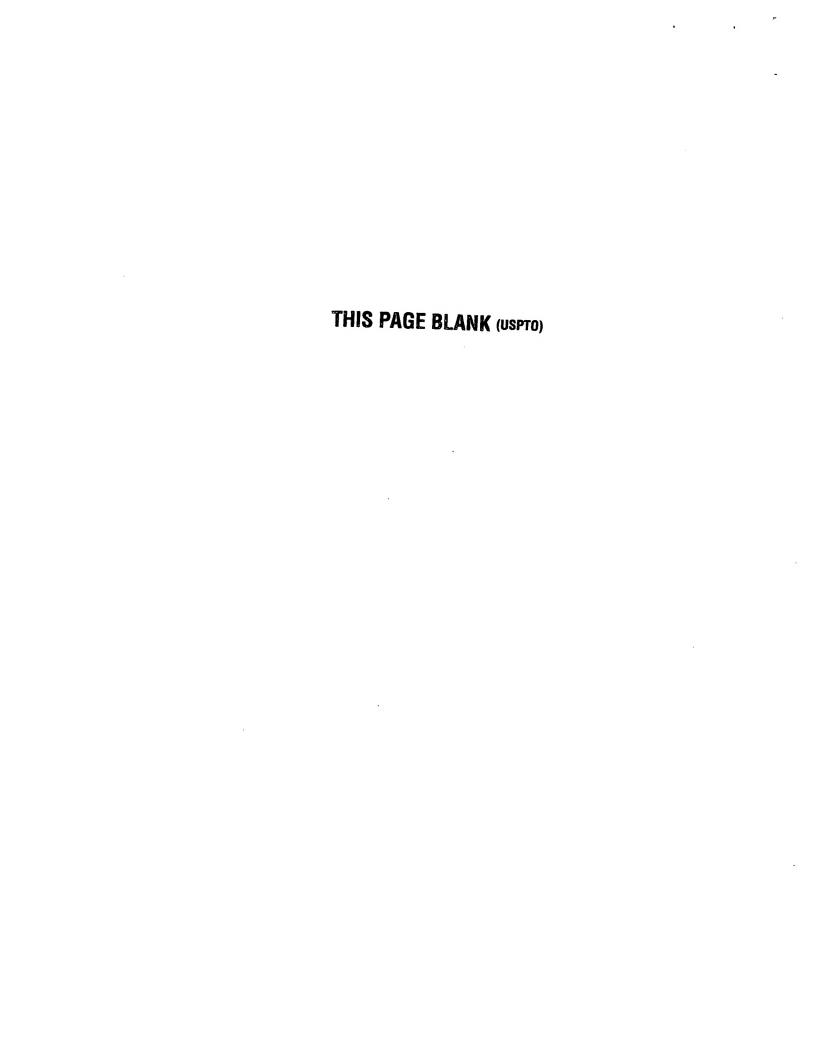
The mixing and metering container 1 consists of two vessels 1 and 2. The vessels 1 and 2 each present in abutting surfaces 4 and 5, openings 6, 6' and 7, 7'. In the embodiment variant represented here, the vessels, in the surfaces 4 and 5, each present two openings 6, 6' and 7, 7', which are located opposite each other. The openings 6 and 6' or 7 and 7', can each be arranged at an angle of 170° to 190° (average 180°) to one another.

The vessel 1 is preferably a pot shaped container with a cover 3, which can be removed, through which the filling of the vessel can be carried out. The vessel 2, into which the liquid components can be filled, is preferably a hollow cylinder which is closed except for the openings (7,7').

The vessel 1 has a centering lip 8, which projects toward the vessel 2, and which is placed, at the time of the assembly of the vessels 1, 2, onto the vessel 2. In this manner, both vessels 1, 2 are centered with respect to each other. In the embodiment variant represented in the figure, the centering lip 8 receives the element 9 of a rotating bayonet, which is a part of the vessel 1. The element 10 of the rotating bayonet, which is a part of the vessel 2, is located at the upper edge of the vessel 2, over which edge the centering lip 9 extends.

If one assembles the vessels 1 and 2 in the shape represented here, the openings 6, 6' or 7, 7' are closed by the closed surfaces 5 and 4 of the other vessel, in each case. Here the openings 6, 6' and 7, 7' form an angle of 85-95° (average 90°) with respect to each other. The two vessels 1, 2 are then not in connection. If one rotates the vessel by a relative angle of 90°, the openings 6 and 7, and 6' and 7', are in alignment, so that a continuous hollow space is produced. By a simple shaking, the washing agent components located in the vessels 1 and 2 can then be mixed. To empty the device, the vessels 1, 2 can again be separated, and the emptying occurs through the openings 6, 6' and 7, 7', usually into the washing agent compartment of a domestic washing machine.

In another embodiment of the present invention, the mixing of the individual components occurs in the washing drum as a result of its movement. The vessel 1, in the embodiment variant represented here, presents a perforated cover 3. This embodiment variant can be used when the emptying of the device should take place directly into the washing drum. Through the opening,



water can penetrate into the mixing and metering device, and remove the washing agent by dissolution.

Examples

Components A and B, which contain the components indicated below, were combined at a ratio by weight of 2.6 to 1, shortly before the washing, in the metering device according to the invention, they were thoroughly mixed, and introduced into the washing machine.

The component A contains the following constituents:

U	Komponente A	Gew%	2
	Dehydol(R) LT71)	33,5	
(<u>3</u>)	Dehydol(R) LST 80/202)	26,7	
	Maranil(R) A3)	5,1	
	Edenor(R) HT 354)	0,5	
	Na-Citrat	20,3	
	Propylenglykol-1,2	1,3	
	TAED	9,2	
	VP1132 ⁵)	0,3	
	Turpinal(R) 2 NZ6)	0,8	
_	BLAP(R) 2007)	2,1	
ઉ	Wasser	0,2	

Key: 1 Component A

- 2 wt%
- 3 Na citrate
- 4 1,2-Propylene glycol
- 5 Water
- 1) Dehydol® LT7 is an ethoxylated C₁₂-C₁₈ fatty alcohol with an average of 7 EO units (commercial product of the company Henkel, Düsseldorf).
- 2) Dehydol® LST 80/20 is a mixture consisting of 80% of an ethoxylated C_{12} - C_{18} fatty alcohol with an average of 5 EO units and 20% of an ethoxylated C_{12} - C_{14} fatty alcohol with an average of 3 EO units (commercial product of the company Henkel, Düsseldorf).

^{* [}In the table, commas in numbers represent decimal points.]



- 3) Maranil® A is a C_{11} - C_{13} alkylbenzenesulfonate (commercial product of the company Hüls, Marl).
- 4) Edenor® HT 35 is a C₁₆-C₁₈ fatty acid (commercial product of the company Henkel, Düsseldorf).
 - 5) VP 1132 is a silicone oil (commercial product of the company Dow Corning).
- 6) Turpinal® 2 NZ is a hydroxyethyldiphosphonate (commercial product of the company Henkel, Düsseldorf).
 - 7) BLAP® 140 is a protease (commercial product of the company Henkel, Düsseldorf).

Component B:

Sodium percarbonate

Result:

It was observed that the washing agent components were well mixed in the device according to the invention, the bleaching agent was evenly dispersed in the liquid phase, without clumping. The mixture produced was rapidly rinsed out of the device by water entering into the washing machine. No spotting effects were observed in the laundry which was washed.

Reference list

- 1 Vessel
- 2 Vessel
- 3 Perforated cover
- 4 Surface of vessel 1
- 5 Surface of vessel 2
- 6,6' Openings in surface 4
- 7,7' Openings in surface 5
- 8 Centering lip
- 9 Element of the rotating bayonet on vessel 1
- 10 Element of the rotating bayonet on vessel 2

Claims

1. Method for washing woven textile fabrics in a domestic washing machine using a nonaqueous liquid washing agent with separate bleach, characterized in that the nonaqueous liquid washing agent with bleach consists of at least two components, where one component A contains a liquid surfactant or a liquid surfactant mixture and one component B contains a



bleaching agent, which are mixed prior to the washing process and introduced into the washing machine.

- 2. Method according to Claim 1, characterized in that component A contains nonionic surfactants, anionic surfactants and water-soluble builder substances.
- 3. Method according to Claim 1 or 2, characterized in that the nonionic surfactants are chosen from the group of the C_8 - C_{18} alkyl polyglycol ethers.
- 4. Method according to one of Claims 1-3, characterized in that the anionic surfactants are chosen from the group consisting of C₆-C₂₂ alkyl sulfates, C₈-C₁₈ alkanesulfonates, alkylbenzenesulfonates and/or fatty acid soaps.
- 5. Method according to one of Claims 1-4, characterized in that the water-soluble builders are a mixture of mono- and/or polycarboxylates and crystalline layered sodium silicates having the general formula (I) NaMSi $_x$ O $_{2x+1}$ ·yH $_2$ O, where M stands for sodium or hydrogen, x is a number from 1.9 to 4, and y is a number from 0 to 20, preferred values for x being 2, 3 or 4, and/or amorphous silicates.
- 6. Method according to Claim 5, characterized in that the monomer, oligomer and polymer carboxylates and the crystalline layered silicates and/or amorphous silicates are present in a ratio from 4:1 to 1:4, preferably 3:1 to 1:3, and particularly advantageously from 1.2:1 to 1:1.2.
- 7. Method according to one of Claims 1-6, characterized in that components A and B are premixed in a metering device, and, in the metering device, they are introduced into the washing drum at the beginning of the washing process.
- 8. Mixing and metering device for multicomponent washing agent systems, which consists of several vessels (1,2), which can be connected to each other by a locking device (9,10), which can be displaced or rotated, where the vessels (1,2) present, on each surface (4,5) which comes in contact with another vessel, openings (6,6' or 7,7') which can be brought in relative alignment with each other by displacing or rotating the vessels (1,2).
- 9. Mixing and metering device according to Claim 8, characterized in that the vessels (1,2) are connected to each other by a bayonet closure (9,10).
- 10. Mixing and metering device according to one of Claims 8 or 9, characterized in that a vessel (1) consists of a pot shaped container with a cover (3) which can be removed.
- 11. Mixing and metering device according to Claim 10, characterized in that the cover (3) is perforated.
- 12. Mixing and metering device according to one of Claims 8-11, characterized in that the other vessel (2) is a hollow cylinder which is closed except for the openings (7,7').



- 13. Mixing and metering device according to one of Claims 8-11, characterized in that the openings (6,6') or (7,7') in the surfaces (4,5) of the vessels (1,2), form an angle of 170-190° with respect to each other.
- 14. Mixing and metering device according to one of Claims 8-13, characterized in that the openings (6,6';7,7') form an angle of 85-95° with respect to each other, when the vessels 1 and 2 are connected to each other.

THIS PAGE BLANK (USPTO)